



(11) Numéro de publication : **0 650 938 A1**

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(12)

(21) Numéro de dépôt : 94402431.4

(51) Int. Cl.⁸ : **C03C 17/34**

(22) Date de dépôt : 27.10.94

(30) Priorité : 02.11.93 FR 9313023

(43) Date de publication de la demande :
03.05.95 Bulletin 95/18

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL PT
SE

(71) Demandeur : **SAINT-GOBAIN VITRAGE**
18, avenue d'Alsace
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeur : Boire, Philippe
77, rue de Cambronne
F-75019 Paris (FR)
Inventeur : Ballan, Pierre
78-80, avenue Félix Faure
F-75015 Paris (FR)

(74) Mandataire : Renous Chan, Véronique
Saint-Gobain Recherche,
39, Quai Lucien Lefranc
F-93300 Aubervilliers (FR)

(54) Substrat transparent muni d'une couche de nitrure métallique.

(57) L'invention a pour objet un substrat transparent (1), notamment en verre, surmonté d'une couche de nitrure métallique (3) destinée à filtrer les rayonnements solaires, caractérisé en ce qu'en vue de protéger ladite couche de nitrure métallique notamment vis-à-vis de l'oxydation à haute température, celle-ci (3) est surmontée d'une couche (4) d'oxyde métallique pyrolysé dont le métal présente une valeur d'enthalpie libre standard de formation d'oxyde ΔG° inférieure ou égale à une température donnée à celle du métal de la couche (3) de nitrure.

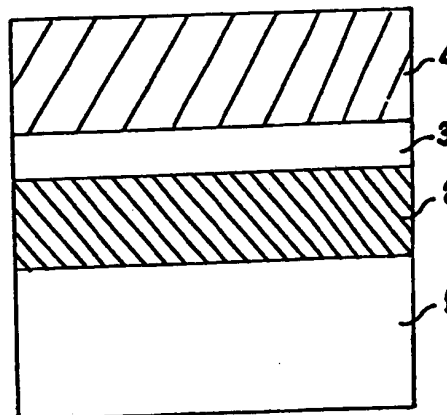


FIG.1

EP 0 650 938 A1

L'invention concerne les substrats transparents, notamment en verre, qui sont munis d'une couche de nitrure métallique, tout particulièrement en vue de la fabrication de vitrages à propriété de protection vis-à-vis des rayonnements solaires.

En effet, des vitrages munis de ce type de couche permettent de réduire l'apport thermique venant des rayonnements du soleil, du fait que les couches de nitrure métallique, par exemple de nitrure de titane, peuvent les filtrer partiellement, par absorption et réflexion.

Différentes techniques existent pour déposer des couches de nitrure métallique sur des substrats, comme par exemple les techniques utilisant le vide du type pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique, techniques efficaces mais coûteuses en appareillages et ne pouvant fonctionner en continu sur un ruban de verre float.

Existont aussi les techniques dites de pyrolyse, consistant à projeter sur le substrat porté à haute température des précurseurs azotés et des précurseurs métalliques, précurseurs qui, au contact l'un de l'autre, se décomposent sur le substrat en laissant une pellicule de nitrure métallique. Ces techniques sont plus simples de mise en oeuvre et, surtout, sont utilisables en continu sur le ruban de verre float.

Il est ainsi connu du brevet EP-B-0 128 169 un procédé de dépôt de couches de nitrure de titane TIN par pyrolyse en phase gazeuse, appelée aussi CVD (Chemical Vapor Deposition), à partir d'un précurseur de titane comme le tétrachlorure de titane et d'un précurseur azoté sous forme d'ammoniac. Cependant, si le dépôt d'une unique couche de nitrure confère au substrat des propriétés anti-solaires, en revanche il n'offre guère de souplesse en termes de choix de colorimétrie. En outre, la couche de nitrure, non protégée, risque de s'oxyder sur la ligne même de fabrication ou ultérieurement, lors d'un traitement thermique du substrat du type bombage, trempe ou recuit. Or une couche de nitrure partiellement oxydée voit ses propriétés et son aspect visuel significativement altérés.

C'est la raison pour laquelle le brevet EP-B-0 239 280 préconise de déposer sur la couche de nitrure une seconde couche destinée à la protéger et composée d'oxyde d'étain, de silicium ou d'aluminium. Cependant, le degré de résistance à l'oxydation ainsi acquis par la couche de nitrure dépend étroitement des caractéristiques intrinsèques de la couche protectrice, notamment du choix du métal formant l'oxyde ainsi que de l'épaisseur de celle-ci, caractéristiques qui vont également influencer sur l'aspect optique, particulièrement en réflexion, du substrat porteur.

Le but de l'invention est alors d'optimiser la protection, tout particulièrement vis-à-vis de l'oxydation, d'une couche de nitrure métallique déposée sur un substrat transparent, sans que cette optimisation ne s'opère au détriment de son aspect optique.

L'invention a pour objet un substrat transparent, notamment en verre, surmonté d'une couche de nitrure métallique destinée à filtrer les rayonnements solaires, ladite couche de nitrure étant elle-même surmontée d'une couche d'oxyde métallique dont le métal majoritaire présente une valeur d'enthalpie libre standard de formation d'oxyde ΔG° inférieure ou égale à celle du métal de la couche de nitrure métallique à une température donnée, notamment à environ 600°C. Cette couche d'oxyde est destinée à protéger la couche de nitrure de tout phénomène d'oxydation, notamment à haute température lors de traitements thermiques du substrat porteur du type recuit, bombage, trempe.

En effet, de manière surprenante, c'est par la combinaison du choix d'une technique de pyrolyse pour effectuer le dépôt de la couche protectrice d'oxyde et du choix du métal de cet oxyde en fonction de celui du nitrure (par comparaison de leurs valeurs de ΔG° respectives) que la couche de nitrure est efficacement protégée de l'oxydation qui altérerait ses propriétés à la fois sur le plan optique et sur le plan énergétique.

Les auteurs de l'invention ont en effet tenté de répertorier les raisons pour lesquelles une couche de nitrure, même surmontée d'une couche protectrice, était susceptible de s'oxyder à haute température. Ces raisons sont multiples. L'une d'elles résulte vraisemblablement des caractéristiques intrinsèques de la couche protectrice et notamment de son degré de densité ou au contraire de porosité. En effet, une couche poreuse facilitera la diffusion d'oxygène de l'atmosphère extérieure à travers son épaisseur jusqu'à la couche de nitrure sous-jacente. Et si l'on tente de contrebalancer une certaine porosité par une augmentation de l'épaisseur de la couche protectrice, on risque de détériorer significativement l'aspect visuel, notamment en réflexion, du substrat porteur.

Déposer, conformément à l'invention, la couche protectrice d'oxyde par pyrolyse, c'est-à-dire une technique qui s'effectue à haute température (en général de 500 à 650 ou 700°C), garantit à cette dernière une forte densité et, en outre, une excellente adhérence à la couche sous-jacente.

La diffusion d'oxygène à travers ce type de couche non poreuse s'en trouve donc extrêmement réduite, même si la couche est relativement mince.

Une autre raison de voir la couche de nitrure s'oxyder provient de la couche protectrice elle-même : l'oxyde dont elle est constituée peut présenter une tendance plus ou moins importante, à haute température, à réagir chimiquement avec le nitrure à l'interface entre les deux couches, ce qui peut conduire à transformer, au voi-

sinage de cette interface, l'oxyde en oxyde sous-stoechiométrique en oxygène et le nitrure en nitrure partiellement oxydé TiN_xO_y .

Or, si l'on choisit le métal de l'oxyde de manière à ce qu'il présente une valeur de ΔG° à haute température, notamment vers $600^\circ C$, qui soit inférieure ou égale à celle du métal du nitrure, on confère à l'oxyde une forte inertie chimique vis-à-vis du nitrure et on freine l'oxydation du nitrure.

La solution selon l'invention concilie ainsi esthétique et intégrité de la couche fonctionnelle en nitrure.

De préférence, le métal de la couche de nitrure est majoritairement du titane, sachant d'une part que les couches de TiN offrent une protection efficace vis-à-vis des rayonnements solaires et que d'autre part on peut les déposer aisément notamment par une technique de pyrolyse en phase gazeuse. Cette technique, applicable en continu sur le ruban de verre float, utilise notamment comme précurseurs un halogénure de titane et un dérivé azoté tel que de l'ammoniac et/ou une amine, suivant en cela par exemple l'enseignement de la demande de brevet français déposée le 12 Août 1993 sous le numéro 93-09916, correspondant à la demande de brevet européen déposée le 11 août 1994 sous le numéro 94-401845.1.

Pour que cette couche de nitrure diminue suffisamment la transmission énergétique du substrat porteur, notamment en verre, sans que ce dernier perde de manière trop significative son caractère de transparence, son épaisseur géométrique doit être de préférence d'au plus 80 nanomètres, notamment comprise entre 5 et 80 nanomètres, particulièrement entre 10 et 60 et par exemple entre 15 et 35 nanomètres.

De préférence, selon l'invention, le métal de la couche d'oxyde métallique est majoritairement du titane également. Il peut ainsi s'agir de TiO_2 (mais on peut également envisager d'utiliser de l'oxyde d'aluminium ou de zirconium pour les raisons développées ultérieurement).

Son épaisseur géométrique est comprise avantageusement entre 10 et 120 nanomètres, de préférence inférieure à 90 nanomètres, notamment entre 10 et 30 nm, ce qui est suffisant pour protéger la couche de nitrure de toute oxydation, et, accessoirement, de toute agression chimique ou mécanique.

Il est à noter qu'un mode de réalisation préféré de l'invention consiste ainsi à prévoir un empilement substrat/ TiN/TiO_2 . En effet, en choisissant un métal identique pour former la couche de nitrure puis celle d'oxyde protecteur, la compatibilité des deux couches est excellente, notamment en termes d'adhérence mutuelle. Par ailleurs, si même il devait s'avérer qu'une proportion minime d'oxygène passait de la couche d'oxyde à la couche de nitrure en l'oxydant superficiellement, cela ne tendrait qu'à faire disparaître du TiO_2 dans la couche d'oxyde pour en reformer aussitôt à la surface de la couche de nitrure, réaction quantitativement négligeable, non décelable et dont le bilan chimique est en fait globalement nul.

Cependant, si l'on utilise comme couche de nitrure une couche de TiN , sachant que le titane a une valeur de ΔG° d'oxydation d'environ - 190 kcal/mol (O_2) à $600^\circ C$, le métal de la couche d'oxyde peut être choisi également avantageusement, comme précédemment mentionné, parmi le zirconium et l'aluminium qui ont une valeur de ΔG° d'au plus - 190 kcal/mol (O_2) à cette température. La valeur de ΔG° à $600^\circ C$ du zirconium est ainsi d'environ - 221 kcal/mol (O_2) et celle de l'aluminium est très voisine de celle du zirconium.

Il reste que l'un des intérêts de choisir l'oxyde de titane réside dans le fait qu'il est facile de déposer une telle couche par une technique de pyrolyse, de manière connue. Ainsi, on peut utiliser une technique de pyrolyse par voie solide, avec des précurseurs se présentant sous forme pulvérulente comme l'acétylacétionate de titane, un tétra-alkyltitanate, ou le $Ti(OCH_3)_4$ comme décrit dans le brevet EP-B-75516. On peut aussi utiliser une technique de pyrolyse par voie liquide, avec des précurseurs dissouts ou dilués dans des solvants organiques, précurseurs pouvant être de l'acétylacétionate de titane et/ou de l'isopropylate de titane ou un alcoolate comme le tétraoctylèneglycol de titane, tous connus du brevet FR-B-2 664 259. Reste aussi la pyrolyse en phase gazeuse à partir d'halogénures du type $TiCl_4$ et d'une source d'oxygène comme H_2O , CO_2 , de l'air ou un alcool du type éthanol. On peut également déposer une couche d'oxyde de zirconium ZrO_2 par pyrolyse, notamment par voie solide avec comme précurseur pulvérulent de l'acétylacétionate de zirconium ou par voie liquide, ou en phase gazeuse. De même, l'oxyde d'aluminium peut être déposé par pyrolyse liquide ou par voie solide à l'aide de précurseurs ayant notamment une fonction alcoolate ou β -dicétone, et par exemple du type triisopropylate d'aluminium, tri-n-butylate d'aluminium, tri-terbutylate d'aluminium, tri-éthylate d'aluminium ou acétylacétionate d'aluminium, ou en phase gazeuse.

On peut en outre prévoir avantageusement une troisième couche dans l'empilement conforme à l'invention, troisième couche disposée entre substrat et couche de nitrure et à base de matériau diélectrique. Son indice de réfraction est de préférence compris entre 1,4 et 2, tout particulièrement entre 1,6 et 1,9. Son épaisseur géométrique est de préférence inférieure à 100 nanomètres, notamment de l'ordre de 40 à 90 nanomètres. Le matériau diélectrique préféré pour cette troisième couche est à base de SiO_2 et/ou SiO_xC_y , type de matériau que l'on peut déposer, de manière connue, par exemple par pyrolyse en phase gazeuse de précurseurs siliciés.

Ce que les auteurs ont en effet découvert, c'est que la présence de cette couche intermédiaire entre substrat et couche de nitrure pourrait renforcer significativement la résistance à l'oxydation de cette dernière. L'explication avancée serait que des traitements thermiques subis par le substrat muni de la couche de nitrure,

s'ils sont suffisamment longs et/ou atteignent des températures suffisamment élevées, conduiraient à favoriser la migration d'ions oxygène du substrat porteur en verre vers la couche de nitrure, couche de nitrure qui aurait ainsi tendance à s'oxyder même protégée par une sur-couche d'oxyde. Une couche en matériau diélectrique intercalée entre le substrat et la couche de nitrure bloquerait efficacement cette diffusion et supprimerait ainsi une autre raison de voir le nitrure s'oxyder.

C'est un diélectrique à base de SiO_xC_y ou SiO_2 qui s'est avéré le matériau le meilleur pour jouer ce rôle de "barrière" aux ions oxygène, pendant ces traitements thermiques ultérieurs. Mais ce type de couche peut également se révéler utile pour jouer ce rôle de barrière lors du dépôt même de la couche de nitrure, notamment lorsqu'il s'effectue par pyrolyse, tout particulièrement sur un ruban de verre float. Cette couche intermédiaire peut également jouer un rôle optique et notamment permettre d'ajuster l'aspect en réflexion du substrat, en conjugaison avec la "sur-couche" protectrice d'oxyde.

On constate ainsi que pour protéger de manière la plus sûre la couche de nitrure de l'oxydation, quel que soit le type de traitement thermique envisagé pour le substrat, mieux vaut prévoir non seulement la sur-couche d'oxyde dense et inerte chimiquement telle que précédemment décrite mais également une "sous-couche" faisant fonction de barrière vis-à-vis du substrat. Tout dépend alors de la nature exacte du traitement thermique envisagé et du degré de résistance à l'oxydation que l'on souhaite atteindre pour la couche de nitrure, cette « sous-couche » restant optionnelle.

On peut également envisager de surmonter la couche protectrice d'oxyde métallique d'une couche dite "antreflet", d'indice de réfraction inférieur à 2 et notamment compris entre 1,6 et 1,9. On la choisit avantageusement à base de SiO_2 ou de SiO_xC_y . A fonction essentiellement optique, cette couche est de préférence d'une épaisseur géométrique inférieure à 200 nanomètres, notamment comprise entre 20 et 150 nanomètres, de préférence entre 40 et 70 nanomètres. Cette couche à bas indice de réfraction diminue ainsi avantageusement la valeur de réflexion lumineuse du substrat porteur et s'avère efficace, en particulier quand la couche sous-jacente d'oxyde métallique présente un indice de réfraction assez élevé, par exemple supérieur à 2,2 comme c'est le cas pour l'oxyde de titane. On peut la déposer notamment par pyrolyse en phase gazeuse.

Un mode de réalisation préféré de l'invention consiste ainsi à déposer sur la couche de nitrure une première couche à base de TiO_2 puis une seconde couche à base de SiO_xC_y , avec avantageusement la somme des épaisseurs de ces deux dernières couches égale à environ 40 à 80 nanomètres, notamment 50 à 75 nanomètres, dont de préférence 10 nanomètres de TiO_2 . On concilie ainsi bombabilité/trempabilité et esthétique : l'épaisseur de TiO_2 protecteur est suffisante, d'au moins 10 nanomètres, pour protéger au mieux le nitrure de l'oxydation, et le choix de la couche en SiO_2 d'épaisseur et d'indice appropriés permet de « gommer » plus ou moins l'aspect brillant en réflexion de l'empilement dû à l'utilisation d'un oxyde à haut indice comme l'oxyde de titane.

En termes de procédé de fabrication, le plus simple est de prévoir le dépôt de l'ensemble des couches par une technique de pyrolyse. On peut alors effectuer les dépôts successivement, en continu, sur le ruban de verre d'une installation float : la "sous-couche" barrière optionnelle et la couche de nitrure peuvent par exemple être déposées par pyrolyse en phase gazeuse dans l'enceinte du bain float, la surcouche d'oxyde du type TiO_2 peut être déposée soit également par pyrolyse en phase gazeuse dans l'enceinte du bain float, soit par pyrolyse en phase solide ou liquide entre l'enceinte du bain float et l'étenderie. Enfin, la deuxième surcouche du type SiO_xC_y peut être déposée par pyrolyse en phase gazeuse, notamment dans l'étenderie.

Le substrat transparent est de préférence du type verrier afin de supporter les températures imposées par des dépôts par pyrolyse. On peut choisir des substrats en verre silico-sodo-calcique clair usuel, notamment celui commercialisé par la société SAINT-GOBAIN VITRAGE sous le dénomination commerciale PLANILUX. Mais on peut également préférer des substrats verriers qui présentent déjà des propriétés thermiques intrinsèques, et qui notamment sont capables de diminuer la transmission énergétique du vitrage qui les incorpore, par exemple par ajouts de composés particuliers comme des oxydes colorants. On peut ainsi citer la gamme de substrats verriers colorés vendus par la société SAINT-GOBAIN VITRAGE sous la dénomination commerciale PARSOL, présentant des teintes et propriétés thermiques variées. On peut aussi citer les verres décrits dans les demandes de brevet WO-93/07095 ou dans la demande de brevet français 92/15537 du 23 décembre 1992 au nom de SAINT-GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL. Utiliser des substrats verriers possédant déjà une certaine fonctionnalité est très avantageux, car on peut ainsi cumuler de manière synergique les effets aussi bien esthétiques que thermiques du substrat d'une part, de l'empilement de couches minces d'autre part.

Les substrats recouverts selon l'invention sont avantageusement incorporés dans des vitrages de protection solaire, notamment dans des vitrages monolithiques, ou encore multiples du type double-vitrage, notamment destinés au bâtiment. Dans ce cas, les substrats selon l'invention sont placés dans le double-vitrage de préférence de manière à ce que l'empilement de couches minces se trouve en face 2 une fois le vitrage monté. (Les faces des vitrages multiples sont usuellement numérotées en commençant à partir de la face la plus extérieure par rapport au local qu'ils équipent). On combine ainsi l'effet d'isolation thermique de la lame

de gaz intercalaire et l'effet de filtrage des rayonnements thermiques du substrat recouvert de l'empilement de couches minces.

Les double-vitrages ainsi constitués peuvent présenter une transmission lumineuse T_L inférieure ou égale à 65 % et un rapport T_L/T_E de la transmission lumineuse sur la transmission énergétique supérieur à 1, notamment compris entre 1,2 et 1,4, et par exemple de l'ordre de 1,3. En termes de performances, ces vitrages constituent donc un bon "filtre solaire" tout en gardant un niveau de transparence qui les rend particulièrement aptes à une utilisation dans le bâtiment. Le rapport T_L/T_E assez élevé prouve qu'ils sont sélectifs. Les vitrages présentent aussi un facteur solaire qui peut être inférieur à 0,5, ce qui prouve leur effet « anti-solaire » très significatif. (On rappelle que le facteur solaire d'un vitrage est le rapport entre l'énergie totale entrant dans le local à travers ledit vitrage et l'énergie solaire incidente).

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description détaillée suivante d'exemples de réalisation non limitatifs, à l'aide de la figure 1 ci-jointe qui montre en coupe un substrat 1 revêtu de trois couches 2, 3, 4. (Les proportions entre les épaisseurs des différents matériaux impliqués n'ont pas été respectées dans la figure afin d'en faciliter la lecture).

EXEMPLES 1 à 4

Les exemples 1 à 3 suivants concernent le dépôt sur un substrat 1 de verre clair silico-sodo-calciq du type Planilux de 6 millimètres d'épaisseur d'un empilement de couches minces comprenant successivement une couche 2 de SiO_xC_y , une couche 3 de nitrure de titane TiN , et une couche 4 d'oxyde de titane TiO_2 . L'exemple 4 est similaire aux précédents, mais dépourvu de la couche 2 de SiO_xC_y .

Les dépôts ont été effectués de la manière suivante :

- le dépôt de la couche 2 en SiO_xC_y , lorsqu'elle est présente, est fait par pyrolyse en phase gazeuse de SiH_4 , de manière connue, en suivant l'enseignement de la demande de brevet EP-A-0 518 755,
- le dépôt de la couche 3 en TiN est fait par pyrolyse en phase gazeuse de TiCl_4 et d'ammoniac, suivant l'enseignement du brevet EP-B-0 128 169 ou de TiCl_4 et d'amine suivant l'enseignement de la demande de brevet français déposée le 12 Août 1993 sous le numéro 93 09916.

le dépôt de la couche 4 en TiO_2 est fait par pyrolyse en phase liquide d'un mélange de chélate de titane (acétylacétonate et isopropylate de titane) et d'alcoolate de titane (tétraoctyléneglycol de titane) dans de l'acétate d'éthyl, de manière à ce que le rapport des concentrations en chélate et alcoolate exprimées en poids de titane soit de 2/1, précurseurs et proportion connus du brevet FR-B-2 664 259.

Le tableau 1 ci-dessous regroupe les valeurs d'épaisseur e, en nanomètres, des couches 2 à 4 pour chacun des quatre exemples, et précise, dans le cas de la couche 2 en SiO_xC_y , son indice de réfraction noté i.r.

TABLEAU 1

	EXEMPLE 1	EXEMPLE 2	EXEMPLE 3	EXEMPLE 4
Couche 2				
e	50	50	45	-
i.r	1,9	1,9	1,7	
Couche 3				
e	23	30	23	23
Couche 4				
e	30	30	85	85

Le tableau 2 ci-dessous regroupe, pour les exemples 1 à 3, les valeurs spectrophotométriques suivantes : T_L la transmission lumineuse et T_E la transmission énergétique en pourcentage, le rapport T_L/T_E sans dimension appelé sélectivité, R_L la réflexion lumineuse extérieure en pourcentage. Les valeurs ont été obtenues sur un double-vitrage constitué du substrat recouvert des trois couches assemblé à un autre substrat identique mais dépourvu de revêtement par l'intermédiaire d'une lame de gaz de 12 millimètres d'épaisseur, les couches étant en face 2. Les valeurs sont données en référence à l'illuminant D_{65} .

TABLEAU 2

	EXEMPLE 1	EXEMPLE 2	EXEMPLE 3
T_L	63	60	46
T_E	47	43	41
T_L/T_E	1,3	1,4	1,1
R_L	13	13	28

Par ailleurs, les substrats recouverts selon ces exemples, avant d'être assemblés en double-vitrages, ont été soumis à un traitement thermique à plus de 500°C, traitement simulant une trempe ou un bombage. Ce type de traitement n'a pas modifié visuellement de manière détectable l'aspect des substrats, et la couche de TIN a gardé inchangées ses propriétés de réflexion/absorption des rayonnements solaires.

Avant assemblage, le substrat selon l'exemple 4 a été soumis à deux types de test permettant d'évaluer la durabilité mécanique et chimique de l'empilement de couches minces qui les recouvrent :

Le test dit "Taber" est le test mécanique permettant d'apprécier la résistance à l'abrasion de la couche. Il est effectué à l'aide de meules faites de poudre abrasive noyée dans un élastomère. La machine est fabriquée par la Société Taber Instrument Corporation aux Etats-Unis. Il s'agit du modèle 174, "Standard Abrasion Tester", les meules sont du type CS10F chargées de 500 grammes. La couche est soumise à 2000 rotations.

Le test chimique dit "test HCl" consiste à plonger le substrat revêtu dans une solution aqueuse d'HCl d'une concentration 1 mole/litre et chauffée à reflux à 100°C pendant 1 heure.

Dans les deux tests, on estime le degré de détérioration des couches d'une part par la différence $T_L - T_{Lo}$ entre les valeurs de transmission lumineuse T_L obtenues en fin de test et celles qui sont initiales ; d'autre part par la différence ($H_L - H_{Lo}$) entre les valeurs de fraction de lumière diffusée obtenues en fin de test et celles qui sont initiales.

Ces valeurs, en pourcentage, sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU 3

Exemple 4	$T_L - T_{Lo}$	$H_L - H_{Lo}$
Test Taber	8 %	< 2,5 %
Test Hcl	2 %	0,75 %

De toutes ces données peuvent être tirées les conclusions suivantes :

La surcouche 4 d'oxyde de titane s'avère très efficace pour protéger la couche de nitrure 3 sous-jacente, même si elle a une épaisseur relativement peu importante. Choisir, pour former l'oxyde, un métal dont la valeur de delta G° à 600°C, est égale à celle du métal du nitrure (puisque'il s'agit ici du même métal : le titane) combine deux avantages : l'oxyde présente une forte inertie chimique par rapport au nitrure, ce qui réduit très fortement tout risque d'oxydation du nitrure par de l'oxygène provenant dudit oxyde. En outre, même si une proportion très limitée d'oxygène conduisait à oxyder en surface la couche de TIN, le fait que le même métal soit choisi pour les deux couches rendrait cette oxydation indétectable et non préjudiciable, le TIN éventuellement oxydé en TiO_2 à l'interface entre les deux couches se confondant avec la couche de TiO_2 .

Par ailleurs, les bons résultats obtenus aux tests de durabilité mécanique et chimique permettent de prouver indirectement tout à la fois la forte densité de la sur-couche 4 et sa forte adhérence à la couche de nitrure 3 sous-jacente, densité et adhérence obtenues grâce à la technique de dépôt utilisée, la pyrolyse à haute température. Le caractère dense et non poreux de la surcouche d'oxyde empêche ainsi l'oxygène de l'atmosphère extérieure de diffuser à travers la surcouche d'oxyde pour atteindre la couche de nitrure 3 et de ce fait l'oxyder.

Le mieux est de déposer la surcouche d'oxyde 4 consécutivement au dépôt de la couche de nitrure 3, de manière à ce que la couche de nitrure 3 n'ait pas le temps de risquer de s'oxyder en surface avant d'être recouverte, et ceci d'autant plus quand la couche de nitrure est déposée par pyrolyse sur un ruban de verre float très chaud, qui, au sortir de l'enceinte du bain float, se retrouve au contact avec l'air ambiant.

On peut aussi noter des exemples 1 et 2 que le choix de l'épaisseur de la couche de nitrure 3 permet de moduler les valeurs de T_L , donc de moduler le degré de transparence du vitrage, mais que le rapport T_L/T_E reste à peu près constant, de l'ordre de 1,3 à 1,4. Cela signifie que l'empilement de couches selon l'invention permet d'obtenir des vitrages sélectifs, c'est-à-dire présentant des rapports T_L/T_E relativement élevés, et ceci

quelle que soit la valeur de T_L souhaitée.

Un dernier point, déduit de la comparaison des exemples 1 et 3, est que l'utilisation combinée d'une sous-couche 2 et d'une sur-couche 4 de part et d'autre de la couche fonctionnelle 3 en nitrure permet d'ajuster l'aspect optique du vitrage. Ainsi, selon l'exemple 1, le vitrage a une valeur de R_L inférieure à 15 %, et présente donc un aspect en réflexion peu réfléchissant, non brillant qui est apprécié actuellement sur le plan esthétique. Mais on peut choisir aussi, selon l'exemple 3, d'avoir un vitrage à R_L plus élevée, en utilisant une sur-couche 4 d'oxyde significativement plus épaisse. La présence de la sous-couche 2 bloque en outre la migration d'ions oxygène du substrat 1 vers la couche de nitrure 3 qui pourrait sinon se produire, notamment quand le traitement thermique envisagé, du type bombage ou trempe, s'opère dans des conditions particulièrement propices à l'oxydation du nitrure.

EXEMPLES 5 à 8

Ces exemples concernent le dépôt sur des substrats de verre clair de mêmes caractéristiques que pour les exemples 1 à 3 précédents, mais recouverts d'un empilement un peu différent supprimant la sous-couche 2 en SiO_xC_y , et ajoutant par contre une surcouche non représentée sur la figure, à base de SiOC également et surmontant la couche 4 en TiO_2 . On a donc cette fois un empilement du type :

verre/TiN/ TiO_2 / SiO_xC_y

Les couches de TiN et de TiO_2 sont fabriquées comme précédemment. La surcouche en SiO_xC_y est obtenue soit par pyrolyse en phase gazeuse à partir de SiH_4 et d'éthylène comme connu de la demande de brevet EP-A-518 755, soit à partir de précurseurs organo-siliciés (du type tétraéthylorthosilicate, diéthylsilane, hexaméthylidisilane, hexaméthyltrisiloxane, octaméthylcyclotétrasiloxane, tétraméthylcyclotétrasiloxane, hexaméthylidisilazane ou tétraméthylsilane), associés à un gaz oxydant du type O_2 , O_3 , vapeur d'eau, N_2O ... L'intérêt d'utiliser un précurseur organo-silicié plutôt que du SiH_4 réside notamment dans le fait qu'il présente en général une température de décomposition un peu moins élevée que SiH_4 , par exemple autour de 480°C pour le tétraéthylorthosilicate TEOS. Dans le cas d'un dépôt sur ligne float, on peut ainsi procéder au dépôt de cette seconde surcouche dans l'étenderie, le ruban de verre float présentant alors la température adéquate.

On règle les conditions de dépôt de cette couche de manière connue afin qu'elle ait un indice de réfraction d'environ 1,7.

Le tableau 4 ci-dessous regroupe pour chacun des exemples 5 à 8 les valeurs d'épaisseur e en nanomètres de chacune des couches en présence.

Tableau 4

	$e[\text{TiN (3)}]$	$e[\text{TiO}_2 (4)]$	$e[\text{surcouche } \text{SiO}_x\text{C}_y]$
Exemple 5	15	10	60
Exemple 6	15	15	55
Exemple 7	15	20	50
Exemple 8	15	30	40

On a soumis ces substrats à un traitement thermique à 500°C simulant un bombage ou une trempe. Là encore, aucune modification significative n'a été observée sur le plan visuel ou thermique, ce qui confirme qu'une surcouche de TiO_2 ne faisant même que 10 nm (exemple 5) peut suffire à protéger au mieux le nitrure de l'oxydation, grâce à son effet « bouclier » efficace dû notamment à sa forte densité.

Les substrats sont ensuite montés en double-vitrages dans les mêmes conditions que pour les exemples 1 à 3.

Le tableau 5 ci-dessous regroupe pour ces 4 double-vitrages, les valeurs photométriques suivantes : T_L , T_E , le rapport T_L/T_E , R_L (mêmes significations que précédemment). Il mentionne également les valeurs de facteur solaire FS sans dimension, la longueur d'onde dominante $\eta d(t)$ et la pureté de couleur $p_e(t)$ en transmission. Il mentionne également la longueur d'onde dominante $\eta d(R)$ et la pureté de couleur $p_e(R)$ de la réflexion extérieure R_L .

Tableau 5

	EXEMPLE 5	EXEMPLE 6	EXEMPLE 7	EXEMPLE 8
FS	0,46	-	0,45	-
T _E	37	37	38	36
T _L	52	51	50	49
T _L /T _E	1,40	1,38	1,32	1,36
η d(I)	499	498	498	507
$\rho_s(I)$	1,7	1,7	1,6	1,0
R _L	24	26	27	32
η d(R)	497	498	498	504
$\rho_s(R_s)$	3,5	3,3	3,2	2,4

Tous ces double-vitrages ont donc à la fois un facteur solaire inférieur à 0,5 et une sélectivité supérieure à 1,30. Ils offrent donc une bonne protection des rayonnements thermiques provenant du soleil sans sacrifier de manière trop importante à la transparence.

On peut aussi noter qu'en transmission, la couleur est dans les bleus-verts, mais de manière extrêmement atténuée puisqu'avec une pureté qui reste inférieure à 2.

De même, en réflexion extérieure, on voit que les vitrages ont une couleur dans les bleus tout-à-fait esthétique et également très faible et atténuée, puisque sa pureté reste inférieure à 4. On observe aussi que, dans tous ces exemples, on a gardé constante la valeur de la somme des épaisseurs de la surcouche de TiO₂ et de la seconde surcouche en SiOC, valeur d'environ 70 nm. On constate alors que plus l'épaisseur de la couche de TiO₂ augmente par rapport à celle de la couche en SiOC, et plus la valeur de R_L tend à augmenter. En modulant ainsi les épaisseurs de ces deux couches, on peut ajuster l'aspect plus ou moins réfléchissant des vitrages vus de l'extérieur, sachant que 10 nanomètres de TiO₂ peuvent suffire à assurer par ailleurs la protection du nitrure sous-jacent si la couche est déposée dans des conditions permettant d'obtenir une forte densité et une forte adhérence de celle-ci.

EXEMPLES 9 à 18

Ces exemples concernent le dépôt d'un empilement à trois couches TiN/TiO₂/SiO_xC_y obtenu comme dans les exemples 5 à 8, mais sur quatre types de substrats verriers qui en eux-mêmes présentent une transmission énergétique réduite.

Les trois premiers sont commercialisés par la société SAINT-GOBAIN VITRAGE sous la dénomination PARSOL bronze, PARSOL gris, PARSOL vert. Le quatrième est un verre teinté en bleu, comme celui décrit dans la demande de brevet WO-93/07095 précitée.

On indique tout d'abord dans le tableau 6 ci-dessous les caractéristiques de ces 4 verres monolithiques, d'épaisseur 6 mm, en comparaison avec le verre « clair » dit Planilux utilisé dans les exemples précédentes.

Tableau 6

VERRE NU	CLAIR	BRONZE	GRIS	VERT	BLEU
FS	0.86	0.61	0.58	0.60	0.56
T _E	83	50	45	48	42
T _L	90	49	41	72	76
T _L /T _E	1.08	0.99	0.92	1.49	1.81
$\eta d(t)$	509	584	473	494	491
P _o (t)	0.1	9	2	5	7
R _L	8	5	5	7	7
$\eta d(R)$	509	584	473	494	490
P _o 5R)	0.1	3	1	3	5

Sur chacun de ces 5 substrats ont été déposés deux empilements A et B :

- Empilement A : 15 nm de TiN puis 10 nm de TiO₂ puis 60 nm de SiOC
- Empilement B : 5 nm de TiN puis 10 nm de TiO₂ puis 60 nm de SiOC.

Les résultats photométriques concernant les substrats recouverts de l'empilement A sont regroupés dans le tableau 7 ci-dessous, en indiquant sous chaque numéro d'exemple le type de verre concerné :

Tableau 7

	EXEMPLE 9 « clair »	EXEMPLE 10 « bronze »	EXEMPLE 11 « gris »	EXEMPLE 12 « vert »	EXEMPLE 13 « bleu »
FS	0.55	0.43	0.42	0.44	0.92
T _E	45	27	24	28	49
T _L	58	32	27	46	25
T _L /T _E	1.29	1.19	1.12	1.69	1.93
$\eta d(t)$	498	582	481	494	491
P _o (t)	1	8	3	6	8
R _L	21	9	8	15.1	16.4
$\eta d(R)$	497	577	486	494	491
P _o (R)	3	8	3	9	12

Les résultats photométriques concernant les substrats recouverts de l'empilement B, en vitrages monolithiques, sont regroupés dans le tableau 8 suivant, avec les mêmes conventions que précédemment.

Tableau 8

	EXEMPLE 14 « clair »	EXEMPLE 15 « bronze »	EXEMPLE 16 « gris »	EXEMPLE 17 « vert »	EXEMPLE 18 « bleu »
FS	0.69	0.51	0.49	0.51	0.48
T _E	61	37	33	36	61
T _L	72	40	33	58	33
T _L /T _E	1.17	1.08	1.01	1.59	1.87
η d(t)	500	583	478	494	491
ρ_e (t)	1	8	2	5	8
R _L	16	8	7	12	13
η d(R)	501	577	489	495	492
P _e (R)	3	7	2	8	11

On peut déduire de cette dernière série d'exemples plusieurs remarques : On peut noter d'abord que la neutralité de la coloration en transmission de l'empilement de couches minces selon l'invention permet de conserver largement au substrat verrier sa couleur originelle en transmission. En réflexion, par contre, l'empilement de couches minces peut modifier légèrement l'aspect du substrat verrier nu, en obtenant des effets de combinaison de couleurs qui peuvent s'avérer tout-à-fait esthétiques et originales.

On peut noter en outre que les effets de filtrage du rayonnement solaire dus d'une part aux substrats eux-mêmes, d'autre part aux couches minces, se combinent de manière très avantageuse : on peut ainsi obtenir de nouveaux « compromis » entre la transmission lumineuse et la transmission énergétique et ainsi mieux ajuster les performances des vitrages en fonction des besoins, en diversifiant la gamme des vitrages dits « de contrôle solaire », en ayant la possibilité de faire varier à la fois le type de verre du substrat et l'épaisseur de la couche de nitrure. On voit, de la comparaison des tableaux 7 et 8 que, à substrats identiques, l'épaisseur du TiN permet de « régler » le niveau de T_L donc de transparence requis, là encore afin de répondre aux besoins, et notamment afin de prendre en compte si le substrat sera utilisé tel quel en tant que vitrage monolithique ou s'il est destiné à faire partie d'un vitrage multiple du type double-vitrage.

En conclusion, on peut donc moduler à la fois les performances anti-solaires, l'aspect visuel et la résistance à l'oxydation du vitrage en modulant le nombre et les épaisseurs des couches de l'empilement dans des gammes données et le type de substrat, ce qui permet d'adapter le vitrage aux besoins du marché.

La mise en oeuvre de la fabrication d'un tel empilement sur une ligne de float ne pose pas de problème, les deux premiers dépôts des couches 2 d'oxyde ou d'oxycarbure et 3 de nitrure s'effectuant par exemple par pyrolyse en phase gazeuse dans la partie aval de l'enceinte du bain float, le dépôt de la surcouche d'oxyde 4 de TiO₂ s'effectuant par pyrolyse liquide ou solide entre l'enceinte de bain float et l'étenderie par exemple, ou par pyrolyse gazeuse juste avant la sortie du ruban de verre de l'enceinte du bain float, et celui de la seconde surcouche par pyrolyse en phase gazeuse dans l'étenderie.

L'empilement selon l'invention permet donc de protéger au mieux la couche fonctionnelle de nitrure métallique, tout en étant faisable industriellement. En l'associant à des substrats eux-mêmes filtrants, on peut optimiser et diversifier les vitrages et leurs performances.

Revendications

1. Substrat transparent (1), notamment en verre, surmonté d'une couche de nitrure métallique (3) destinée à filtrer les rayonnements solaires et dont le métal est majoritairement du titane, caractérisé en ce qu'en vue de protéger ladite couche de nitrure métallique notamment vis-à-vis de l'oxydation à haute température, celle-ci (3) est surmontée d'une couche (4) d'oxyde métallique protectrice pyrolysée dont le métal présente une valeur d'enthalpie libre standard de formation d'oxyde ΔG° inférieure ou égale à une température donnée à celle du métal de la couche (3) de nitrure.

2. Substrat (1) selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal de la couche (3) de nitrure métallique est majoritairement du titane.
3. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche (3) de nitrure métallique a une épaisseur géométrique comprise entre 5 et 80 nanomètres, de préférence entre 10 et 60, notamment entre 15 et 35 nanomètres.
4. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal de la couche (4) d'oxyde métallique protectrice est majoritairement du titane, avec notamment une couche en TiO_2 .
5. Substrat (1) selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le métal de la couche (4) d'oxyde métallique protectrice est le zirconium ou l'aluminium.
6. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche (4) d'oxyde métallique protectrice a une épaisseur géométrique comprise entre 10 et 120 nanomètres, et de préférence inférieure à 90 nanomètres, notamment entre 10 et 30 nm.
7. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est muni d'une couche (2) en matériau diélectrique disposée entre le substrat (1) et la couche (3) en nitrure métallique.
8. Substrat (1) selon la revendication 7, caractérisé en ce que la couche (2) est en matériau diélectrique d'indice de réfraction compris entre 1,5 et 2, de préférence 1,6 et 1,9, et a une épaisseur géométrique inférieure à 100 nanomètres, notamment d'environ 40 à 90 nanomètres.
9. Substrat (1) selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que la couche (2) en matériau diélectrique est à base de SiO_2 et/ou SiO_xC_y .
10. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche (4) d'oxyde métallique est surmontée d'une couche anti-reflets d'indice de réfraction inférieur à 2, notamment entre 1,6 et 1,9.
11. Substrat (1) selon la revendication 10, caractérisé en ce que la couche anti-reflets d'indice de réfraction inférieur à 2 est à base d'oxyde notamment de SiO_2 ou SiO_xC_y .
12. Substrat (1) selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que la couche anti-reflets d'indice de réfraction inférieur à 2 a une épaisseur géométrique inférieure à 200 nanomètres, notamment comprise entre 20 et 150 nanomètres, de préférence entre 40 et 70 nanomètres.
13. Substrat (1) selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que la couche (3) de nitrure métallique du type TiN est surmontée d'une couche d'oxyde métallique protectrice (4) du type TiO_2 elle-même surmontée d'une couche anti-reflets du type SiOC .
14. Substrat (1) selon la revendication 13, caractérisé en ce que la somme des épaisseurs géométriques de la couche (4) protectrice du type TiO_2 et de la couche anti-reflets du type SiOC est égale à environ 40 à 80 nanomètres, notamment 50 à 75 nanomètres, dont de préférence au moins 10 nanomètres de couche protectrice du type TiO_2 .
15. Substrat (1) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat transparent (4) est un substrat verrier clair du type verre silico-sodo-calciq ou un substrat verrier à transmission énergétique réduite, notamment coloré.
16. Vitrage de protection solaire, notamment vitrage multiple tel qu'un double-vitrage ou vitrage monolithique, incorporant le substrat recouvert conformément à l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une transmission lumineuse T_L inférieure ou égale à 65%, et un rapport T_L/T_E entre la transmission lumineuse T_L et la transmission énergétique T_E supérieur à 1, notamment compris entre 1,2 et 1,4 et par exemple proche de 1,3.
17. Vitrage de protection solaire selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il présente un facteur solaire d'au plus 0,5.

18. Procédé d'obtention du substrat muni de couches selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la couche (4) d'oxyde métallique est déposée par une technique de pyrolyse en phase solide, liquide ou gazeuse, notamment, lorsqu'il s'agit d'oxyde de titane, par pyrolyse en phase solide de précurseurs du type acétylacétonate et/ou isopropylate et/ou alcoolate comme le tétraoctylène glycol de titane, ou par pyrolyse en phase gazeuse à partir d'un halogénure du type $TiCl_4$ et d'une source d'oxygène du type H_2O , air, CO_2 ou un alcool comme l'éthanol.
19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que la couche (3) de nitrure métallique est déposée par une technique de pyrolyse, notamment, lorsqu'il s'agit d'une couche de nitrure de titane, par une technique de pyrolyse en phase gazeuse de précurseurs métalliques du type halogénure de titane et de précurseurs azotés du type ammoniac et/ou amine.
20. Procédé selon l'une des revendications 18 ou 19, caractérisé en ce que la couche (2) en matériau diélectrique est déposée par une technique de pyrolyse, notamment quand il s'agit de SiO_2 et/ou SiO_xC_y , par une technique de pyrolyse en phase gazeuse de précurseurs siliciés.
21. Procédé selon l'une des revendications 18 à 20, caractérisé en ce que les dépôts des couches s'effectuent tous par une technique de pyrolyse, en continu sur un ruban de verre d'une ligne float.

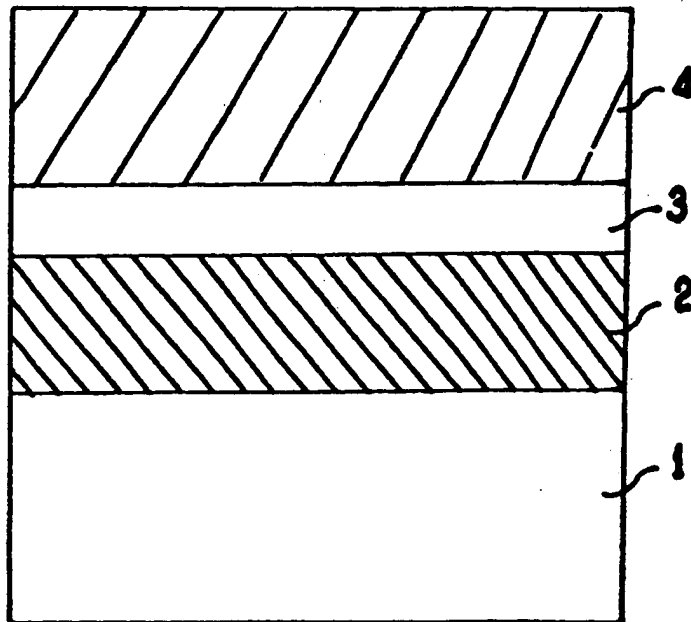


FIG.1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 94 40 2431

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
X	EP-A-0 530 676 (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD.) 10 Mars 1993 * abrégé *	1,2,7,9, 16-21	C03C17/34
X	--- DATABASE WPI Week 9106, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-040589 & JP-A-2 307 844 (NIPPON SHEET GLASS KK) 21 Décembre 1990 * abrégé *	1-21	
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 4, 29 Juillet 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 34179y, page 300 ; * abrégé * & JP-A-2 307 843 (ASAHI GLASS CO. LTD.) 21 Décembre 1990	1-4,6, 16-21	
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 16, 20 Avril 1992, Columbus, Ohio, US; abstract no. 157366k, page 347 ; * abrégé * & JP-A-3 275 533 (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD.) 6 Décembre 1991	1,2,4,6, 15-21	
X	--- WO-A-90 09883 (LIBBEY OWENS FORD CO.) 7 Septembre 1990 * revendications *	1-8, 15-21	C03C
	--- -/-		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Titre de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 2 Février 1995	Examinateur Reedijk, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : artère-plus technologique O : divulgation non écrite P : document intermédiaire		T : théorie au principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPF FORM 1503 (12/92) (P/1/12)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 94 40 2431

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CL6)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, no. 4, 28 Janvier 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 28892p, page 298 ; * abrégé * & JP-A-2 157 141 (NIPPON SHEET GLASS CO. LTD.) 15 Juin 1990.	9-14	
A	EP-A-0 544 577 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) * revendications 9,10 * -----	9-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL6)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 2 Février 1995	Examinateur Reedijk, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons @ : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (02.92) (94/C20)